擬スピン・フォノン結合系の力学

早大理工　　朴　　　貴　男

（ 7月 15日受理 ）

§ 1. 序

結晶における構造相転移は変位型，秩序無秩序型及び結合型に類別されている。[1] 変位型における秩序変数はフォノンであり，体系の相転移は格子の不安定化，すなわち，特定フォノンモードのソフト化を伴う。秩序無秩序型では秩序変数はスピンで，スピンの秩序化としてこの体系の相転移は理解されている。スピンとフォノンという互いに異質な変数が結合しているスピン・フォノン結合系での秩序変数は，当然，スピン又はフォノンのいずれかが可能となる。分極が関与する強誘電相転移に関して言えば，変位型や秩序無秩序型では秩序変数それ自身が分極であり，各々の体系の強誘電性には秩序変数間の相互作用，すなわち，それぞれ原子変位間及び配向間相互作用が本質的に重要である。スピン又はフォノンのいずれか一方が秩序変数，残りが分極である結合型（この場合には間接型と同義）では，秩序変数間の相互作用の他に，秩序変数と分極との結合の強さがこの体系の強誘電性に重要になる。このことは小林の間接型強誘電体の現象論[2] によっても明らかである。

以下においては，スピン変数で記述される体系とフォノン変数で記述される体系とが結合（双一次型結合とする）し，一方の体系における秩序化（不安定化）が別の体系に不安定化（秩序化）を誘発するスピン・フォノン結合系の力学を統一した形で展開する。ヤン・テーラ転移[3] などと関連しているこのスピン・フォノン結合系を記述するに際して，ここでは，結合系を形成する各々の体系（スピン系とフォノン系で，便宜上〝孤立系″と呼ぶ）内の固有の相互作用と，孤立系間の結合による相互作用とを正しい形で理論の中に取り入れる。そうすることによって，スピン・フォノン結合系も，これまでよく研究されている変位型や秩序無秩序型と共通な理論的基盤から，統一した立場で取り扱うことが可能である。

§2. フォノンのソフト化とスピンの秩序化

2－1　変位型であるフォノン系は減衰調和振動子で表わされ，体系の力学は

$$\ddot{P} + \gamma_P \dot{P} + \Omega^2 P = 0 \tag{1}$$

で記述される。Pはフォノン変数，γ_PとΩはそれぞれフォノンの減衰及び固有振動数を示す。秩序変数（フォノン）間相互作用により，この体系の相転移に際し，Critical Softening

$$\Omega^2 = A(T - T_0) \tag{2}$$

が付随する。T_0は転移温度である。

2－2　秩序無秩序型であるスピン系は運動エネルギーが全く関与しないので，スピン変数をθ，減衰をγ_θとすると，この体系は

$$\dot{\theta} + \gamma_\theta \theta = 0 \tag{3}$$

で記述され，秩序変数（スピン）間相互作用により相転移に際し，Critical Slowing down

$$\gamma_\theta = B(T - T_0) \tag{4}$$

を示す。T_0はスピン秩序化の温度である。

2－3　結合系を成す孤立系内の固有の秩序変数間相互作用は(2)又は(4)で導入できる。フォノン系がソフト化する場合には(2)，スピン系が秩序化する場合には(4)となる。こうした孤立系内の固有の相互作用と，各々の体系の相転移との関係を踏まえた上で，以下，結合系の力学を展開するが，その際，孤立系内の固有の相互作用及び孤立系間の結合による相互作用が結合系の諸性質にどう影響するかに視点をすえる。

まず，外場と直接相互作用するのはフォノン系であるとし，スピン系はフォノン系との結合を通して間接的に誘電異常に関与するものとする。そうすると，今考えているスピン・フォノン結合系の運動方程式は

$$\left\{\begin{array}{l}\ddot{P} + \gamma_P \dot{P} + \Omega^2 P = f\theta + E\\ \dot{\theta} + \gamma_\theta \theta = fP\end{array}\right. \tag{5}$$

となる。スピン系を(θ, γ_θ)で，フォノン系を(P, γ_P, Ω) で記述し，孤立系間の相互作用を示す結合を f，外場を Eとした。これより応答 $\chi = P/E$ は，スピンの緩和時間で($=1/\gamma_\theta$)を導入して，

$$\chi(\omega) = \left(\Omega^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_P - \frac{f^2\tau}{1 - i\omega\tau} \right)^{-1} \tag{6}$$

となる。ωで≪1となる低周波領域では共鳴型であり，基準モードの振動数は

$$\tilde{\Omega}^2 = \Omega^2 - f^2\tau \tag{7}$$

に normalize される。この式は重大な意味を含んでいる。すなわち，孤立系が全く相転移しない(孤立系内に秩序変数間相互作用がない)場合でさえ，孤立系同士の結合による相互作用のために，結合系はある有限の温度で相転移しうることである。それは(5)式からも明らかで，外場がない場合でも，孤立スピン系やフォノン系は fPのように,結合による分子場を受けるからである。このように，孤立系間の相互作用は，結合系の相転移に本質的に重要である。各々の孤立系内の固有の相互作用が結合系の Critical dynamics にどのように影響するかは， 次の二つの場合に分けて考える。

i) フォノンのソフト化

フォノン系の格子の不安定化であるから， 2－1より，$\Omega^2 = A(T - T_0)$ となる。すなわち，結合系におけるフォノンのソフト化は(2)式を通して理論の中に導入できる。そうすると，

$$\chi^{-1}(O) = A(T - T_C) \tag{8}$$

で，結合系の転移点 T_C は

$$T_C = T_O + f^2/A\gamma_\theta \tag{9}$$

である。フォノン系が不安定化する温度が T_O であるから， それより高温で相転移する。

ii) スピンの秩序化

i)とは逆に，スピン系における秩序化がフォノン系に不安定化を誘発する場合である。このスピン系の秩序化を理論の中に導入するには， 2－2より， $\gamma_\theta = B(T - T_O)$ とすればよい。この場合には，

$$\chi^{-1}(0) = \Omega^2 \frac{T - T_C}{T - T_0} \tag{10}$$

で，結合系の転移温度 T_C は

$$T_C = T_0 + f^2/B\Omega^2 \tag{11}$$

となる。スピン系が秩序化する温度 T_0 より高い温度で相転移し，i) の場合と同じ型で与えられる。(10), (11)式は小林[2]が導出した式と一致する。注目すべきことは，χ^{-1} 及び T_C がトンネルを考慮した場合でも全く同じ表式となる。実際，この小論の展開をプロトン・フォノン結合系に適用して，そのことを容易に導出することができる。[4]

§ 3. スピン・フォノン結合系の力学

考えているスピン・フォノン結合系の力学を記述する運動方程式は，外場がスピン，フォノンいずれかと直接相互作用するかに従って，

$$\begin{cases} \ddot{P} + \gamma_P \dot{P} + \Omega^2 P = E + f\theta \\ \dot{\theta} + \gamma_\theta \theta = fP \end{cases} \tag{12-a}$$

$$\begin{cases} \ddot{P} + \gamma_P \dot{P} + \Omega^2 P = f\theta \\ \dot{\theta} + \gamma_\theta \theta = fP + E \end{cases} \tag{12-b}$$

となる。(12－a)より $\chi_{PP}(\omega)$，$\chi_{P\theta}(\omega)$，(12－b)より $\chi_{\theta\theta}(\omega)$，$\chi_{\theta P}(\omega)$ が次のように求まる。

$$\chi_{PP}(\omega) = \frac{\gamma_\theta - i\omega}{\triangle(\omega)}, \quad \chi_{P\theta}(\omega) = \chi_{\theta P}(\omega) = \frac{f}{\triangle(\omega)}, \quad \chi_{\theta\theta}(\omega) = \frac{\Omega^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_P}{\triangle(\omega)} \tag{13}$$

$$\triangle(\omega) = (\Omega^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_P)(\gamma_\theta - i\omega) - f^2 \tag{14}$$

ここで，χ_{XY} は外場がX変数と直接結合している時のYの応答を意味する。

3－1　静的応答と転移温度

静的応答は(13)で $\omega = 0$ とおいて，

$$\chi_{PP}(0) = 1/\triangle^1, \quad \chi_{P\theta}(0) = \chi_{\theta P}(0) = (f/\gamma_\theta)/\triangle^1(0), \quad \chi_{\theta\theta}(0) = (\Omega^2/\gamma_\theta)/\triangle^1(0) \tag{15}$$

$$\triangle^1(0) = \Omega^2 - f^2/\gamma_\theta \tag{16}$$

となる。転移点は $\chi^{-1}(0)$ が零となる温度，すなわち，$\triangle^1(0)=0$ となる温度で与えられる。

i) Phonon softening ： 2－3のi)で示した如く，$\Omega^2 = A(T-T_0)$ とすればよいから，これを用いて，

$$\triangle^1(0) = A(T-T_C) \quad ; \quad T_C = T_0 + \frac{f^2}{A\gamma_\theta} \tag{17}$$

故に，この場合，

$$\chi_{PP}^{-1}(0) = A(T-T_C), \quad \chi_{P\theta}^{-1}(0) = \frac{\gamma_\theta A}{f}(T-T_C), \quad \chi_{\theta\theta}^{-1}(0) = \gamma_\theta \frac{T-T_C}{T-T_0} \tag{18}$$

ii) spin ordering ： 2－3のii)から，$\gamma_\theta = B(T-T_0)$ とすればよい。これを(16)に代入して，

$$\triangle^1(0) = \Omega^2 \frac{T-T_C}{T-T_0} \quad ; \quad T_C = T_0 + \frac{f^2}{B\Omega} \tag{19}$$

すなわち，(15)より，

$$\chi_{PP}^{-1}(0) = \Omega^2 \frac{T-T_C}{T-T_0}, \quad \chi_{P\theta}^{-1}(0) = \frac{\Omega^2 B}{f}(T-T_C), \quad \chi_{\theta\theta}^{-1}(0) = B(T-T_C) \tag{20}$$

となる。静的応答の温度依存性は(18)，(20)であるが，i)の $\chi_{\theta\theta}^{-1}$ とii)の χ_{PP}^{-1} は高温では一定になり，Curie−Weiss則に従う温度領域は結合の強さ f によって決定される。小林の η_P，η_θ [2] はii)の $\chi_{PP}^{-1}(0)$，$\chi_{P\theta}^{-1}(0)$ に対応する。

3－2　励起の振動数

スピン・フォノン結合系の normal mode は(14)の $\triangle(\omega)=0$：

$$\triangle(\omega) = i\omega^3 - (\gamma_\theta + \gamma_P)\omega^3 + i\omega(\Omega^2 + \gamma_\theta\ \gamma_P) + \Omega^2\gamma_\theta - f^2 = 0 \tag{21}$$

の解で与えられる。

i) phonon softening ： $\Omega^2 = A(T-T_0)$ とし，$Z = -i\dfrac{\omega}{\sqrt{AT_C}}$ を導入すると，

(21)式は

$$Z^3 + \zeta Z^2 + (t+1-C)Z + \zeta t = 0 \tag{22}$$

となり，Zは3次方程式の解である。ここで，

$$t = (T-T_C)/T_C \;;\; C = T_0/T_C \;;\; \zeta = \gamma_\theta/\sqrt{AT_C} \tag{23}$$

であり，T_C は(17)で与えられる。(22)から，1つの relaxation モードと2つの damp した伝播モードがあることが分かる。高温（$t \gg 1$）では，$\omega_1 = -i\zeta\sqrt{AT_C}$，$\omega_{2,3} = \pm\sqrt{tAT_C}$ であり，$T \to T_C$（$t \simeq 0$）のところでは，3つの根のうち，1つは常に0となるモードがある。

ii) spin ordering：　$\gamma_\theta = B(T-T_0)$ とし，$Z = -i\dfrac{\omega}{\Omega}$ と置くと，(21)式は

$$Z^3 + \xi(t+1-C)Z^2 + \xi t = 0 \tag{24}$$

に書き換えられる。tとCは(23)と同じで，ξ は $\xi = BT_C/\Omega$，ただし，T_C は(19) で与えられる。高温では，$\omega_{1,2} = \pm\Omega$，$\omega_3 = -i\xi\Omega t$ であり，$T \to T_C$ の極限では i) と同様，常に0となるモードが存在する。

上式中の ξ や ζ は孤立スピン系のスピン反転運動の周波数の，孤立フォノン周波数に対する比率であり，1より大きいか，小さいかで，スピンの fast relaxation，slow relaxation を意味する。[5] また，Cは結合の強さを示す量とも解せられ，これらの量が結合系の動的性質に重大な影響をもつ。

上記の△(ω)は

$$\triangle(\omega) = \Omega^2\gamma_\theta - f^2 - (\gamma_\theta + \gamma_P)\omega^2 - i\omega[\gamma_P\gamma_\theta + \Omega^2 - \omega^2] \tag{25}$$

と書け，

$$\widetilde{\Omega}^2 = \frac{\Omega^2\gamma_\theta - f^2}{\gamma_\theta + \gamma_P} \;,\quad \widetilde{\Gamma} = \frac{\gamma_P\gamma_\theta + \Omega^2 - \omega^2}{\gamma_\theta + \gamma_P} \tag{26}$$

とおくと，(13)式は

$$\chi_{PP}(\omega) = \frac{(\gamma_\theta - j\omega)/(\gamma_\theta + \gamma_P)}{\widetilde{\Omega}^2 - \omega^2 - i\omega\widetilde{\Gamma}}$$

$$\begin{cases} \chi_{P\theta}(\omega) = \chi_{\theta P}(\omega) = \dfrac{f/(\gamma_\theta + \gamma_P)}{\widetilde{\Omega}^2 - \omega^2 - i\omega\widetilde{\Gamma}} \\ \chi_{\theta\theta}(\omega) = \dfrac{(\Omega^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_P)/(\gamma_\theta + \gamma_P)}{\widetilde{\Omega}^2 - \omega^2 - i\omega\widetilde{\Gamma}} \end{cases} \tag{27}$$

となる。χ_{PP} は共鳴型となり，renomalize された振動数 $\widetilde{\Omega}$ 及び $\widetilde{\Gamma}$ となる。$\widetilde{\Gamma}$ は一定ではなく，ω に依存する。$\widetilde{\Omega}$ の温度依存性は，

i) の場合，

$$\widetilde{\Omega}^2 = A^1 (T - T_C) \tag{28}$$

であり，

ii) の場合，

$$\widetilde{\Omega}^2 = \Omega^2 \frac{T - T_C}{T - T^1} \tag{29}$$

である。ただし，$A^1 = A/(1 + \gamma_P/\gamma_\theta)$，$T^1 = T_O + \gamma_P + \gamma_P/B$ である。i) ii) 共に T_C で0となるソフトモードが存在するが，特に ii)の場合，単独フォノンが Soft 化しなくても，スピン系の秩序化によって結合系は Soft mode をもつ。

$\widetilde{\Gamma}$ は γ_P が無視できる時，$\widetilde{\Gamma} = \dfrac{\Omega^2 - \omega^3}{\gamma_\theta}$ で，ω が小さいところでは，i)の場合，$\widetilde{\Gamma} = \dfrac{A}{\gamma_\theta}(T - T_O)$，ii)の場合，$\widetilde{\Gamma} = \dfrac{\Omega^2}{B(T - T_O)}$ となる。すなわち，$T \to T_C$ では，i) では $\widetilde{\Gamma} = (f/\gamma_\theta)^2$，ii) では $\widetilde{\Gamma} = (\Omega^2/f)^2$ で，共に異常はなく，f の大きさによって Overdamp の可能性がある。

3－3　スピン・フォノン結合系の相関関数(27)式の χ の虚数部 χ'' は

$$\begin{cases} \dfrac{\chi''_{PP}(\omega)}{\omega} = \dfrac{f^2/\gamma_\theta^2}{(\widetilde{\Omega}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\widetilde{\Gamma}^2} \\ \dfrac{\chi''_{P\theta}(\omega)}{\omega} = \dfrac{\chi''_{\theta P}(\omega)}{\omega} = \dfrac{\widetilde{\Gamma}\, f/\gamma_\theta}{(\widetilde{\Omega}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\widetilde{\Gamma}^2} \\ \dfrac{\chi''_{\theta\theta}(\omega)}{\omega} = \dfrac{\widetilde{\Gamma}^2}{(\widetilde{\Omega}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\widetilde{\Gamma}^2} \end{cases} \tag{30}$$

である。fluctuation－dissipation theorem によれば，体系の fluctuation $\varphi(\omega)$ と dissipation $\chi''(\omega)$ とは，

$$\chi''_{XY}(\omega) = \frac{1}{2}(1-e^{-\beta\omega})\ \varphi_{XY}(\omega) \tag{31}$$

で関係づけられている（$\beta = 1/kT$）。$\varphi_{XY}(\omega)$ は相関函数

$$\varphi_{XY}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle X(\tau+t)\ Y(\tau)\rangle\ e^{-i\omega t} dt \tag{32}$$

であり，ラマン散乱強度などと直接関係する量である。$\beta\omega \ll 1$ では，

$$\varphi_{XY}(\omega) = 2kT\frac{\chi''_{XY}(\omega)}{\omega} \tag{33}$$

で，これより，相関函数が求まる。波数表示を導入するには，$\varphi_{XY}(\mathbf{k},\ \omega) = 2kT\dfrac{\chi''_{XY}(\mathbf{k},\ \omega)}{\omega}$ で，Ω，γ_θ，f などを$\Omega_{\mathbf{k}}$，$\gamma_{\theta\mathbf{k}}$，$f_{\mathbf{k}}$とすればよく，簡略のため，これを省く。

(30), (33)より，ただちに，

$$\varphi_{PP}(\omega) = \left(\frac{f}{\Omega^2-\omega^2}\right)^2\ \varphi_{\theta\theta}(\omega)$$

$$\varphi_{P\theta}(\omega) = \varphi_{\theta P}(\omega) = \frac{f}{\Omega^2-\omega^2}\cdot\varphi_{\theta\theta}(\omega) \tag{34}$$

$$\varphi_{\theta\theta}(\omega) = \frac{2kT}{\omega^2+\left[\gamma_\theta - \frac{f^2}{\Omega^2-\omega^2}\right]^2}$$

を得る。ただし，$\gamma_P = 0$とした。

i) phonon softening ($\Omega = A(T-T_0)$) の時，スペクトルφは，(23)式のζ，C，t及び $\tilde{\omega} = \omega/\sqrt{AT_C}$ の関数であり，

ii) Spin ordering（$\gamma_\theta = B(T-T_0)$）の場合，ξ，C，t及び $\tilde{\omega} = \omega/\Omega$ の関数としてφは計算できる。

たとえば，$\varphi_{PP}(\omega)$ は i) のとき，

$$\varphi_{PP} \propto \frac{(t+1)(1-C)}{(t-\tilde{\omega}^2)^2 + \tilde{\omega}^2(t+1-C-\tilde{\omega}^2)^2\ \zeta^{-2}} \tag{35}$$

ii) のときには

$$\varphi_{PP} \propto \frac{(t+1)(1-c)}{(t+1-C)^2\left\{\left(\frac{t}{t+1-C}-\tilde{\omega}^2\right)^2 + \tilde{\omega}^2(1-\tilde{\omega}^2)^2(t+1-C)^{-2}\xi^{-2}\right\}} \tag{36}$$

となる。ii)の場合は山田[5]らによって導出した式と一致し，同様の議論ができる。山田[5]らは(36)のスペクトルを計算して，セントラル・ピーク[6]がありうることを示したが，上の結果から，i)の場合にも同じことが言える。チタン酸ストロンチウムなどにみられるセントラル・ピークはソフト・モードがフォノン密度 fluctuation と結合した結果として解せられている[7]が，上の結果から，その fluctuation が Debye型緩和をすることを示している。

誘電異常に関して，Cowley[8]らはピエゾ結合の結果として(6)式と類似の式を求めたが，上述して来たことから，ピエゾ結晶でなくても，密度 fluctuation などと結合していて，しかもそれが緩和するなら，ソフト・フォノンの応答は(6)式で表現されることを示唆している。

上の議論では$\Omega^2 \propto T-T_O$，$\gamma_P=$一定，$\gamma_\theta \propto T-T_O$とした。準調和近近(Quasi-harmonic approximation)では，$\Omega^2 \propto T-T_O$であるが$\gamma_P \propto T$，また，γ_θは正確には$\gamma_\theta \propto \dfrac{T-T_O}{T}$である。$\gamma_P$があまり温度依存が強くない場合，また，$T_O$近傍で$\gamma_\theta$を考える場合にはここで用いたので良い。しかし，$T_O$が$T_C$に比べて極めて小さく，それ故に結合 f が強い場合には$\gamma_\theta \propto T-T_O$は，もはや$T_C$近傍では成立しない。

§4. 結　語

変位型と秩序無秩序型における固有の相互作用と各々の体系の相転移との関係をふまえた上で，スピン・フォノン結合系における力学を，統一的な理論的視点に基づいて記述して来た。ここで展開されている方法は，どのような結合型にも適用でき，実際，トンネルするプロトンがフォノンと結合している体系(強誘電体KH_2PO_4)にも適用されている。[4] この方法は特に，一方の体系の臨界現象が結合体系のそれにどのように影響するかについての知見を容易に得ることを可能にする。

最後に，強調したいのは，結合型をも含めて，相転移にはそれぞれの体系に固有な相互作用，すなわち，変位型や秩序無秩序型では秩序変数間相互作用が，また，結合型では孤立系内の秩序変数間相互作用と孤立系間の結合による相互作用が本質的に重要であり，とくに，結合型ではこれらを理論の中に正しい型で導入しなければならず，この意味で，結合系の Critical dynamics も変位型や秩序無秩序型と共通な理論的基盤から論じられるべきである。

朴　貴男

指導して下さった木名瀬亘教授に感謝します。有益な議論をして下さった小林謙三教授には多くの示唆を与えられ，ここに記して謝意を表します。

文　献

1) 例えば，山田安定；日本物理学会誌 28 (1973) 290

2) J. Kobayashi, Y. Enomoto and Y. Sato : physica status Solidi(b) 50 (1972) 335

3) E. pytte : phys. Rev. B 8 (1973) 3954

J. Feder and E. pytte : phys. Rev. B 8 (1973) 3978

4) Y. Yamada, H. Takahashi aud D. L. Huber : J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 641

5) 朴　貴男；博士学位論文 (早稲田大学)

6) T. Riste, E. J. Samuelsen aud K. Otnes : Solid State Commun. 9 (1971) 1455

7) P. F. Meier : Solid State commun. 13 (1973) 967

J. Feder : Solid State Commun. 13 (1973) 1039

8) R. A. Cowley. G. J. Coombs, R. S. Katiyar aud J. F. Scott : J. phys. C 4 (1971) L203

G. J. Coomhs aud R. A. Cowley : J. phys. C 6 (1973) 121

J. phys. C 6 (1973) 143